

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-291643

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月29日

B 01 J 23/80

7918-4G

23/82

7918-4G

23/84

7918-4G

C 07 C 5/09

6692-4H

15/46

6692-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 フェニルアセチレン類の選択水素添加反応用触媒

⑮ 特 願 昭62-125823

⑯ 出 願 昭62(1987)5月25日

⑰ 発 明 者 瀬 尾 純 将 群馬県高崎市岩鼻町239

⑱ 発 明 者 松 本 睦 実 群馬県高崎市中居町1-23-14

⑲ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

明 細 書

〔従来の技術〕

1. 発明の名称

フェニルアセチレン類の選択水素添加反応
用触媒

2. 特許請求の範囲

1. フェニルアセチレン類を水素ガスの存在下、
選択的に水素添加しステレン類を生成させる
ため使用される、ニッケルとスズ、鉛、カド
ミウム、ビスマス、アンチモン及び亜鉛の中
から選ばれる1種以上の金属元素を含む成分
を担体上に担持してなる触媒。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、フェニルアセチレン類(フェニルア
セチレン、アルキルフェニルアセチレン等をいう。)
を水素ガスの存在下、選択的に水素添加してステ
レン類(ステレン、アルキルステレンをいう。)
を生成させる際に用いる触媒に関する。

工業的には、ステレン類はエチルベンゼン類(
エチルベンゼン、アルキルエチルベンゼン等をい
う。)の脱水素反応により製造されている。その
際、フェニルアセチレン類は副生成物として生成
することが多い。

ステレン類をポリマー原料として使用する場合、
品質管理上不純物としてのフェニルアセチレン類
の混入は好ましくなく、選択的にフェニルアセチ
レン類をステレン類に水素添加除去する方法が検討
されている。

特開昭59-216838には、選択的水素添
加によりステレン類含有物に含まれるフェニルア
セチレン類を除去、精製する方法において、Pd、
Pt、Ir、Rh及びRuよりなる群から選ばれた1種
または2種以上の金属と、Pd、Bi、P、Sb、As、
Te及びBより選ばれた1種または2種以上の元素
を含む触媒が、また特開昭60-15724には
白金触媒がそれぞれ提案されている。

汎用水素化触媒として良く知られているNi系触

媒では、この反応に関しほとんど報告はない。ただ、特公昭48-16497にニッケル5%以上、その他にクロム、マンガン、銅などの成分を5.0%以下含み、かつ更に特定な有機硫黄化合物で処理した触媒を用いたフェニルアセチレンからエチルベンゼンを生成させる方法が提案されている。しかし、フェニルアセチレンからエチルベンゼンへの水素化反応中間生成物であるスチレンで反応をとめる記載はない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

Pd, Pt, Ir, Rh, Ru等の白金族金属を主成分とする触媒は性能的には相当すぐれたものが開発されている。しかし、白金族金属は高価であることから触媒コストがかかり、工業的には更に安価な元素を組み合わせた高性能な触媒の開発が必要とされている。

一方、Ni, Co, Fe等の安価な金属を主体とした触媒は白金族金属を主体とした触媒に比較して性能的に劣ると考えられているためか、ほとんど報告がなく、あつても特定な処理を必要としている。

この触媒を担体を除いた触媒成分の組成式で示すと

$$\text{Ni}_a \text{X}_b \quad (\text{X} = \text{Sn, Pb, Cd, Bi, Sb 及び Zn の 中から選ばれる1種以上})$$

(aを100とすると

bは2~70の範囲であるのが好ましい)

となる。

本発明の触媒は上記組成の金属化合物を各種担体上、たとえばシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカアルミナ、マグネシア等に担持してなる。

担体としてより好ましくは、金属アルコキシドを出発物質として加水分解により誘導される各種酸化物、あるいはシリカエアロゾル(日本エアロゾル社商品名)のような高温加水分解法によつて製造される各種酸化物である。

担体の最適量は、反応条件、触媒組成によつても異なるが、一般的に完成触媒あたり重量比で20%~95%使用すると優れた触媒性能を発揮する。

る。

〔問題点を解決する為の手段〕

従来技術のかかる問題点を解決すべく、Ni系触媒で特定の処理をすることなく選択水素化能を有する触媒を探索した結果、ニッケルとスズ、鉛、カドミウム、ビスマス、アンチモン及び亜鉛の中から選ばれる1種以上の金属元素を含む成分を担体上に担持してなる触媒が、フェニルアセチレン類の選択的水素添加によりスチレン類を得る有効な触媒であることを見出し本発明を完成させたものである。

すなわち本発明は、フェニルアセチレン類を、スチレン等の炭化水素混合物中のフェニルアセチレン類でも可能であるが、水素ガス存在下、選択的に水素添加してスチレン類に転化する触媒に関するものである。

この触媒はニッケルとスズ、鉛、カドミウム、ビスマス、アンチモン及び亜鉛の中から選ばれる1種以上の金属元素を含む成分を担体上に担持してなることを特徴としている。

担体量が20%より少なくなるとフェニルアセチレン類からスチレン類への水素化選択性が低くなり、また95%を越えると水素化反応速度が遅くなる。

本触媒を調製するにあつて使用される担体以外の各種原料化合物としては、使用する水、アセトン、エーテル、アルコール類等の溶媒に可溶性の各金属の塩、たとえば硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、有機アンミン錯塩、塩化物等が挙げられる。

本触媒の調製法としては特に限定はなく、公知の方法が使用できる。たとえば、前記原料化合物を溶媒中に溶解し、担体成分を添加した後、浸漬法、噴霧法、蒸乾法等により担体上に担持できる。

ここで添加する担体原料としては金属アルコキシドあるいは高温加水分解法により製造される各種酸化物が特に好ましく、これらの担体に触媒成分を担持した結果、触媒の比表面積は増加し、水素化触媒活性及び選択性の向上に著しい効果を示す。

金属アルコキシドについては、たとえばエチルシリケート、アルミニウムイソプロポキシド、チタニウムイソプロポキシド、ジルコニウムロープロポキシド、等アルコキシ炭素数が5以下のアルコキシドの使用が有利である。調製時水により、必要ならば酸、アルカリ触媒を更に加えることにより金属アルコキシドを加水分解させた後、アルコール等の溶媒、加水分解させるために加えた水等をエバポレーターで減圧下に除去し、触媒成分を酸化物担体上に担持することができる。

高温加水分解法によつて製造された各種酸化物で市販されているものには、たとえば、日本アエロジル社製のアエロジル200、アエロジル580、TT600等のシリカ、アルミニウムオキサイドCのアルミナ、チタニウムオキサイドP25のチタニア等があり、容易に入手でき利用されうる。

この高温加水分解法によつて製造された各種酸化物を本触媒の調製に使用する場合、溶媒としては、金属アルコキシドを担体出発原料とする方法でアルコール類の使用が好ましいのに対し、水の

このようにして調製された触媒を、フェニルアセチレン類の、スチレン等の炭化水素混合物中のフェニルアセチレン類でも可能であるが、選択水素添加反応に使用すると、生成したスチレン類あるいは最初から混合してあるスチレン類のエチルベンゼンへの水素化はほとんど進行せず、またベンゼン核の核水素化等副反応も抑制され、スチレン類を高選択率で得ることができる。

フェニルアセチレン類の選択水素添加反応は気相、液相両反応どちらでも可能であるが、液相反応の方がより低温で反応でき、水素添加反応の選択性も良く有利である。

本発明触媒でフェニルアセチレン類の液相選択水素添加反応を実施する場合、反応は連続式または回分式で行うことができ、反応温度は150℃以下、好ましくは室温～100℃であり、反応圧力は5 kg/cm²以下、好ましくは常圧近辺である。
〔実施例〕

以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲をこの実施例に限定するもの

使用が有利である。

溶媒を除去し、金属化合物を担持した触媒は、必要ならばホルマリン、ヒドラジン、水素等の還元剤で還元処理し反応に使用できるが、反応に有害な塩素イオン等が多量残存している場合は水洗処理、乾燥処理、加熱処理、還元処理等適宜処理を行った後使用することが好ましい。

通常、各処理を組み合わせて行い最後に還元処理をして反応に供する。

乾燥及び加熱処理は空気あるいは酸素ガス含有窒素、ヘリウムガス雰囲気下、常温～600℃、好ましくは50℃～500℃の温度条件下で行われる。

各処理を組み合わせて行った後の還元処理は、水素ガス等の還元性ガス雰囲気下に常温～650℃、好ましくは150℃～500℃の温度条件下で行われる。

これらの乾燥、加熱及び還元処理時間は特に制限されないが通常0.5～10時間程度の処理時間で充分である。

ではない。

実施例1

室温で、エチレングリコール50gに硝酸ニッケル10gを溶解し、攪拌しながら1時間50℃に保つ。

次に、エタノール25mlに塩化第一スズ0.86gを室温で溶解したエタノール溶液を加える。30分間攪拌した後、ケイ酸エチル25.8gを加え、更に1時間攪拌しながら50℃に保つ。

水350mlを加えた後、2.5%アンモニア水溶液3mlを少しずつ滴下していくと、ケイ酸エチルは加水分解され、溶液の粘度があがりゲル状態になる。

これをエバポレーターで減圧下、100℃で乾燥すると触媒成分が担持された粒状物が得られる。

この粒状物を200℃で2時間加熱乾燥後、空気気流中で6時間、450℃で焼成する。

更に水素気流中で6時間、400℃で還元処理する。

こうして得られた触媒の組成はNi₉₀Ba₁₀-SiO₂

(担体 75 wt %)である。

触媒 0.4 g を 100 ml 3 口フラスコにはかりとり、200℃で1時間水素処理後、フェニルアセチレン 4.1 g、エタノール 2.4 g の混合溶液を入れ、水素ガス雰囲気下、65℃、1100 rpm で攪拌しながら反応を行った。

反応溶液を経時時にサンプリングし、ガスクロマトグラフで測定することにより、フェニルアセチレン、スチレンエチルベンゼン等を分析した。

フェニルアセチレンの転化率 35 % でのスチレン選択率は 96.9 % であつた。

以後、実施例 7 までの実施例及び比較例 1、比較例 2 でのスチレン選択率はフェニルアセチレンの転化率 35 % でのものである。

実施例 2

水 200 ml に硫酸第一スズ 0.41 g を加え、水溶液を 50℃に保つ。

そこに水 50 ml に硝酸ニッケル 10 g を溶解した水溶液、シリカアエロジル 380 (日本アエロジル社製) 2.23 g を加え、攪拌しながら2時間

ジル 380 2.23 g のかわりにアルミニウムオキサイド C (日本アエロジル社製) 1.18 g を用いた以外は同様に行い、 $\text{Ni}_{85}\text{Pd}_{15} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (担体 30 wt %) を得た。

反応の結果、スチレン選択率は 97.4 % であつた。

実施例 5

実施例 2 において、硫酸第一スズ 0.41 g のかわりに塩化亜鉛 1.57 g、シリカアエロジル 380、2.23 g のかわりにチタニウムオキサイド P 25 (日本アエロジル社製) 1.19 g を用いた以外は同様に行い、 $\text{Ni}_{70}\text{Zn}_{30} - \text{TiO}_2$ (担体 30 wt %) を得た。

反応の結果、スチレン選択率は 95.3 % であつた。

実施例 6

実施例 1 において、塩化第一スズ 0.86 g のかわりに塩化ビスマス 1.23 g を、ケイ酸エチルを 2.94 g 用いた以外は同様に行い、 $\text{Ni}_{90}\text{Bi}_{10} - \text{SiO}_2$ (担体 75 wt %) を得た。

70℃に保つ。

これを、エバポレーターで減圧下、80℃で乾燥すると触媒成分が担持された粒状物が得られる。

実施例 1 と同様の加熱、還元処理をして、 $\text{Ni}_{95}\text{Sn}_5 - \text{SiO}_2$ (担体 50 wt %) 触媒を得、反応に供した。

実施例 1 と同じ反応条件で反応を行ったところスチレン選択率は 97.7 % であつた。

実施例 3

実施例 1 において、塩化第一スズ 0.86 g のかわりに酢酸鉛 0.69 g、ケイ酸エチル 2.58 g のかわりにアルミニウムイソプロポキサイド 9.61 g、エチレングリコール 50 g のかわりにエタノール 200 g を用いた以外は同様に行い $\text{Ni}_{95}\text{Pb}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (担体 50 wt %) を得た。

反応の結果、スチレン選択率は 96.6 % であつた。

実施例 4

実施例 2 において、硫酸第一スズ 0.41 g のかわりに塩化アンチモン 1.39 g、シリカアエロ

反応の結果、スチレン選択率は 97.4 % であつた。

実施例 7

実施例 2 において、硫酸第一スズ 0.41 g のかわりに塩化カドミウム 0.35 g を、シリカアエロジル 380 は 2.22 g 用いた以外は同様に行い、 $\text{Ni}_{95}\text{Cd}_5 - \text{SiO}_2$ (担体 50 wt %) を得た。

反応の結果、スチレン選択率は 96.9 % であつた。

比較例 1

室温で、エチレングリコール 100 ml に硝酸ニッケル 20 g を溶解した溶液に、エタノール 50 ml に塩化第一スズ 1.72 g を溶解したエタノール溶液を加える。

1 時間攪拌しながら 50℃に保つた後、エバポレーターで減圧下 100℃で乾燥する。

実施例 1 と同様の加熱還元処理をして、 $\text{Ni}_{90}\text{Sn}_{10}$ 触媒を得る。

反応の結果、スチレン選択率は 92.9 % であつた。触媒成分を担体に担持した方がスチレン選択

率が高くなることがわかった。

比較例 2

日本エンゲルヘルド製 Pd (0.5 wt %) - カーボン担持触媒を 0.2 g とり、200℃で1時間水素還元処理後、実施例 1 と同一の反応条件で反応を行った結果、スチレン選択率は 94.9 % であった。

実施例 8

実施例 1 と同様に調製した $\text{Ni}_{90}\text{Sn}_{10} - \text{SiO}_2$ (担体 87.5 wt %) 触媒 0.1 g を 100 ml 3 口フラスコにはかりとり、200℃で1時間水素還元処理した後、フェニルアセチレン 10 g、スチレン 90 g の混合溶液 4.2 g、エタノール 24 g を入れ、水素ガス雰囲気下、反応温度 40℃、回転数 1100 rpm で撹拌しながら反応を行った。

反応溶液を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフでフェニルアセチレン、スチレン、エチルベンゼン等を分析した。

フェニルアセチレンが 95 % 反応した時の反応液組成はフェニルアセチレン 0.5 %、スチレン

を行った。

フェニルアセチレンが 95 % 反応した時の反応液組成はフェニルアセチレン 0.5 %、スチレン 97.2 %、エチルベンゼン 2.3 % でほかの副生成物は検出されなかった。

〔 発明の効果 〕

本発明の触媒はフェニルアセチレン類の水素添加によりスチレン類を選択的に得ることが出来る。

98.1 %、エチルベンゼン 1.4 % でほかの副生成物は検出されなかった。

多量のスチレンが共存してもフェニルアセチレンは選択的に水素添加されたスチレンを生成する。一方、スチレンは若干量しかエチルベンゼンに水素添加されないため、スチレン中に少量のフェニルアセチレンが含まれている場合のフェニルアセチレンの選択水素添加反応に良好な触媒といえる。

実施例 9

実施例 2 で調製した $\text{Ni}_{95}\text{Sn}_5 - \text{SiO}_2$ (担体 50 wt %) 触媒を用い、実施例 8 と同一の反応条件で反応を行った。

フェニルアセチレンが 95 % 反応した時の反応液組成はフェニルアセチレン 0.5 %、スチレン 98.9 %、エチルベンゼン 0.6 % で、ほかの副生成物は検出されなかった。

比較例 3

日本エンゲルヘルド製 Pd (0.5 wt %) - カーボン担持触媒を 0.1 g とり、200℃で1時間水素還元処理後、実施例 8 と同一の反応条件で反応

特許出願人 日本化薬株式会社

DERWENT-ACC-NO: 1989-013576

DERWENT-WEEK: 198902

\~4~COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD\~14~

TITLE: Nickel based catalyst for hydrogenation of phenyl:acetylene(s) - also contains 1 or more of tin, lead, cadmium, bismuth, antimony and zinc

INVENTOR-NAME:

PRIORITY-DATA: 1987JP-0125823 (May 25, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 63291643 A	November 29, 1988	N/A	005	N/A

INT-CL_(IPC): B01J023/80; C07C005/09 ; C07C015/46

ABSTRACTED-PUB-NO: JP63291643A

BASIC-ABSTRACT: Catalyst for selectively hydrogenating phenylacetylenes into styrenes in the presence of H₂ gas consists of Ni and more than one of Sn, Pb, Cd, Bi, Sb, and Zn which are loaded on a support.

ADVANTAGE - The catalyst is low cost and has a high catalytic activity comparable to precious metal catalysts. In the prepn., a soln. dissolving the catalyst metal salts in water, alcohol, acetone or ether is loaded on a support of silica, alumina, titania, zirconia, magnesia, or silica-alumina; the support is reduced with H₂ at room temp. to 650 deg.C for 0.5-10 hrs. In examples, Ni₉₀Sn₁₀-SiO₂(75 wt.%) or Ni₈₅Sb₁₅-Al₂O₃(30 wt.%) catalysts were prepd. The catalyst is usable both in gas and liquid phases. In liquid phase, phenylacetylenes are reacted below 150 deg.C under less than 5 Kg/cm².

TTX:

NICKEL BASED CATALYST HYDROGENATION PHENYL ACETYLENE CONTAIN
MORE TIN LEAD
CADMIUM BISMUTH ANTIMONY ZINC